

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-326023

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

G03G 5/06

(21)Application number : 10-070327

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 19.03.1998

(72)Inventor : ITAMI AKIHIKO

(30)Priority

Priority number : 09 69406    Priority date : 24.03.1997    Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, AND APPARATUS AND METHOD FOR FORMING IMAGE BY USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce toxicity, to eliminate environmental problems, to enhance coatability and laminability and the like, especially, to reduce fluctuation of sensitivity, and to enhance potential characteristics and image characteristics over a long period since an image is formed by incorporating a specified dioxolan and a specified titanylphthalocyanine in a photosensitive layer.

SOLUTION: This photosensitive layer contains one of the dioxolan and dioxolan derivatives in an amount of 0.001-10 weight %, and the titanylphthalocyanine having a maximum peak at  $27.2 \pm 0.2^\circ$  C of Bragg angle  $2\theta$ , to Cu-K $\alpha$  ray. It is necessary for a sufficient amount of water molecules to exist in the crystals in order to exhibit the characteristics of this titanylphthalocyanine especially stably. The dependence on the environment can be reduced and fluctuation of potential due to repeated uses can be lessened by incorporating the dioxlan and its derivative in the photosensitive layer in an amount of 0.001-10 weight % for this purpose.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



4 1 9 9 8 0 7 0 0 9 8 3 2 6 0 2 3

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-326023

(43)公開日 平成10年(1998)12月8日

|                          |       |              |
|--------------------------|-------|--------------|
| (51)Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | F I          |
| G 0 3 G 5/05             | 1 0 4 | G 0 3 G 5/05 |
| 5/06                     | 3 7 0 | 1 0 4 B      |
|                          |       | 5/06 3 7 0   |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平10-70327

(22)出願日 平成10年(1998)3月19日

(31)優先権主張番号 特願平9-69406

(32)優先日 平9(1997)3月24日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 伊丹 明彦

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(54)【発明の名称】 電子写真感光体、それを用いた画像形成装置及び画像形成方法

## (57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、塗布溶媒としては、ハロゲンを含まない溶媒を使用し、毒性の少ない、環境問題、特にオゾンホール問題や発ガン性問題等がなくかつ塗布性、重層性等に優れ、しかも画像形成の初期から長期間にわたって感度変動が特に小さく電位特性や画像特性に優れる電子写真感光体、それを用いた画像形成装置及び画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が0.001重量%以上10重量%以下のジオキソラン及びジオキソラン誘導体から選ばれる少なくとも1種と、Cu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアンを含む事を特徴とする電子写真感光体。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が0.001重量%以上10重量%以下のジオキソラン及びジオキソラン誘導体から選ばれる少なくとも1種と、Cu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアンを含む事を特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 上記ジオキソラン及びジオキソラン誘導体から選ばれる少なくとも1種の含有量が0.1重量%以上5重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 上記チタニルフタロシアンがCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ の最大ピークと $9.5^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 上記チタニルフタロシアンがCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ の最大ピークと $9.0^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項5】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が0.001重量%以上10重量%以下のジオキソラン及びジオキソラン誘導体から選ばれる少なくとも1種と、Cu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアン/バナジルフタロシアンの混晶を含む事を特徴とする電子写真感光体。

【請求項6】 上記チタニルフタロシアン/バナジルフタロシアンの混晶がCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ の最大ピークと $9.5^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする請求項5記載の電子写真感光体。

【請求項7】 上記チタニルフタロシアン/バナジルフタロシアンの混晶がCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ の最大ピークと $9.0^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする請求項5記載の電子写真感光体。

【請求項8】 少なくとも帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの各手段を有し、多数枚の画像を形成するための画像形成装置において、感光体には請求項1～7の何れか1項記載の電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成装置。

【請求項9】 少なくとも帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの各手段を有し、多数枚の画像を形成するための画像形成方法において、感光体には請求項1～7の何れか1項記載の電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真感光体、

2

それを用いた画像形成装置及び画像形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、シリコン等の無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が、広く用いられてきた。しかし、これらは感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等において必ずしも満足し得るものではなく、また一部の無機感光体では感光体中に人体に有害な物質を含むため、廃棄に際しての問題がある。

【0003】 これら無機感光体の持つ欠点を克服する目的で様々な有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する感光体の研究・開発が近年盛んに行われている。特に電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質にそれぞれ分担させた機能分離型の感光体は、それぞれの材料を広い範囲から選択することができ、任意の性能を有する感光体を比較的容易に作製し得ることから多くの研究がなされており、実用に供されているものも多い。

【0004】 これら感光体は、導電性支持体上に電荷発生機能や電荷輸送機能を持つ化合物を層状に塗布して作製される。従って、通常は多層構造を有し、各層は固体状の化合物を溶媒で溶解した塗布組成物を、溶媒塗布される。

【0005】 有機溶媒、特に工業生産に適した高い溶解力と適当な沸点を有する溶媒は、有害なものが多く、特性の優れているもの、例えばハロゲン系溶媒などその傾向が強い。

【0006】 感光体の製造に用いる溶媒である以上、溶解力や適当な沸点をもつと共に、電子写真感光体としての特性に悪影響を与えないものでないことが使用することが出来ないから、これらをすべて満足する溶媒の必要性は極めて高い。

【0007】 Cu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアンは結晶中にチタニルフタロシアン1分子に対して数個の水分子を含有している。この水分子はキャリア発生の過程でS1の励起状態から生成したイオン対が電界の力を借りてフリーのキャリアに解離していく過程をアシストするため、この結晶は他の結晶型では見られない高い量子効率が得られることが知られている。(木下、電子写真学会第三回技術講習会要旨集P22、1991年)従って安定にCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアンの特性を引き出すためには水分子が十分結晶中に存在しうることが重要である。このため特に乾燥して感光体中の水がとばしい低温低湿環境で感度変動が大きいう問題があった。このために従来キャリア発生層にジオールを添加するなどの保湿技術が考えられてきた。しかしながらジオールのように極性の高いOH基を有する化合物が感光層中に多く存在すると繰り返し

50

使用時における電位変動が大きく、十分な耐久性が得られないなどの問題があった。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、塗布溶媒としては、ハロゲンを含まない溶媒を使用し、毒性の少ない、環境問題、特にオゾンホール問題や発ガン性問題等がなくかつ塗布性、重層性等に優れ、しかも画像形成の初期から長期間にわたって感度変動が特に小さく電位特性や画像特性に優れる電子写真感光体、それを用いた画像形成装置及び画像形成方法を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成を採ることにより達成された。

【0010】1. 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が0.001重量%以上10重量%以下のジオキソラン及びジオキソラン誘導体から選ばれるすくなくとも1種と、Cu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアニンを含有する事の特徴とする電子写真感光体。

【0011】2. 上記ジオキソラン及びジオキソラン誘導体から選ばれるすくなくとも1種の含有量が0.1重量%以上5重量%以下であることを特徴とする1記載の電子写真感光体。

【0012】3. 上記チタニルフタロシアニンがCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ の最大ピークと $9.5^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする1記載の電子写真感光体。

【0013】4. 上記チタニルフタロシアニンがCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ の最大ピークと $9.0^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする1記載の電子写真感光体。

【0014】5. 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が0.001重量%以上10重量%以下のジオキソラン及びジオキソラン誘導体から選ばれるすくなくとも1種と、Cu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン/バナジルフタロシアニンの混晶を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0015】6. 上記チタニルフタロシアニン/バナジルフタロシアニンの混晶がCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ の最大ピークと $9.5^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする5記載の電子写真感光体。

【0016】7. 上記チタニルフタロシアニン/バナジルフタロシアニンの混晶がCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ の最大ピークと $9.0^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする5記載の

電子写真感光体。

【0017】8. 少なくとも帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの各手段を有し、多数枚の画像を形成するための画像形成装置において、感光体には1~7の何れか1項記載の電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成装置。

【0018】9. 少なくとも帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの各手段を有し、多数枚の画像を形成するための画像形成方法において、感光体には1~7の何れか1項記載の電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】感光体にキャリア発生物質として用いられるCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアニンは結晶中にチタニルフタロシアニン1分子に対して数個の水分子を含有している。この水分子はキャリア発生の過程でS1の励起状態から生成したイオン対が電界の力を借りてフリーのキャリアに解離していく過程をアシストするため、この結晶は他の結晶型では見られない高い量子効率を得られることが知られている(木下, 電子写真学会第三回技術講習会要旨集, P22, 1991年)。特に安定にCu-K $\alpha$ 線に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアニンの特性を引き出すためには水分子が十分結晶中に存在しうる事が重要である。このために従来キャリア発生層にジオールを添加するなどの保湿技術が考えられてきた。しかしながらジオールのように極性の高いOH基を有する化合物が感光層中に多く存在すると繰り返し使用時における電位変動が大きく、十分な耐久性が得られないなどの問題があった。

【0021】発明者は、感光層中に適量のジオキソラン及びジオキソラン誘導体(以下、ジオキソラン化合物とも略称する)を含有させると環境依存性を低減できるとともにジオール添加で見られたような繰り返しの電位変動を小さくできることを見出した。

【0022】ジオキソラン化合物の感光層における含有量は0.001~10重量%で十分な効果が得られ電位変動を抑え、好ましい電位を保持できる。

【0023】感光体中に含まれるジオキソラン化合物の含有量は乾燥温度、乾燥時間、乾燥風速、風量等により制御される。

【0024】ジオキソラン化合物の量はジオキソラン化合物の種類と製膜後の乾燥温度により主として支配される。乾燥温度は通常80℃から150℃であるが、望ましくは90℃以上118℃以下である。

【0025】感光体中に含まれるジオキソラン化合物の含有量の検出は当業者において良く知られている方法、例えばガスクロマトグラフィー等により定量できる。

【0026】電子写真感光体、特に有機感光体の場合に

5

はその感光層などを形成するために、それらを構成する化合物を溶媒に溶かして塗布するのが最もよい製造方法である。

【0027】しかし、従来広く使用されてきた電子写真感光体層の塗布溶媒は、メチレンクロライド、エチレンクロライド、クロロホルム、モノクロロベンゼン等の含ハロゲン元素の有機溶媒であり、これらは環境問題、発癌性等の見地から使用禁止の方向へ向かいつつある。

【0028】ハロゲンを含まない有機溶媒としてはトルエン、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロヘキサン等が用いられてきたが、電荷輸送物質等の塗布物に対する溶解能不足から粘度上昇をまねいたり、塗布液を高濃度化出来ないことからくる塗布膜厚の不足等の問題点を解決出来ていない。特に電荷輸送層の場合12 $\mu$ m以上の膜厚が必要とされるが、ポリカーボネートをバインダとして用いる場合等には、少くとも5重量%以上、好ましくは8重量%以上の高濃度の塗布液で、300cp（22℃）以下の粘度とする必要がある。しかし、このような特性は、上記ハロゲンを含まない有機溶媒では得られず、従って2～3回に分けて塗布するといった方法を採らねばならないこともある。

【0029】なお、後述する如くポリカーボネートは優れたバインダとして電子写真感光体の感光層に用いられることが多い。ポリカーボネートのハロゲンを含まない良溶媒として、分子内に酸素原子を2個含む環状エーテルのジオキサンがあるが、ジオキサンは毒性が強く、発ガン性もあり製造工程に投入できない。

【0030】ジオキソラン化合物はこの溶媒として使うことができ、適当量を感光層中に含有させることによってすぐれた効果を奏する。

【0031】ジオキソラン化合物は、環状5員環エーテル化合物で分子内に互いに隣合っていない酸素原子2個を含むジオキソラン核を有する化合物である。ジオキソラン化合物は、分子構造中にジオキソラン核を有し、感光層に使用するバインダその他の添加物を溶解し、感光層を製造する場合、乾燥出来るものであればよい。沸点が200℃以下のものが好ましく使用される。

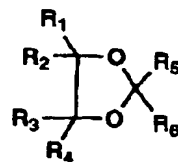
【0032】ジオキソラン化合物は、具体的には下記一般式（1）で表されるものが好ましく用いられる。

【0033】

6

【化1】

一般式(1)



【0034】（式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子又は炭素原子数1～6の置換又は未置換のアルキル基を表す。 $R_5$ と $R_6$ 或いは $R_1 \sim R_4$ の少くとも2個の基が結合し環を形成していても良い。）

$R_1 \sim R_6$ は水素原子又は炭素原子数1～4の置換又は未置換のアルキル基が好ましい。

【0035】 $R_1 \sim R_6$ で表されるアルキル基の置換基としては任意のもので良いが、好ましくは各々炭素原子数1～4のアルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基或いはヒドロキシル基が挙げられる。

【0036】 $R_5$ と $R_6$ が、或いは $R_1 \sim R_4$ の少なくとも2個が、結合して形成される環としては、任意のものがあるが、好ましくは5～6員の芳香環（例えばベンゼン環）又は、非芳香環（例えばシクロヘキサン環）などが挙げられる。

【0037】これらの内、 $R_5$ 、 $R_6$ の少なくともどちらかが水素原子であるもの、又は $R_1$ 及び $R_3$ が水素原子であるものが好ましく、 $R_1 \sim R_6$ のすべてが水素原子であるものが特に好ましい。

【0038】また、本発明の化合物の沸点は、常圧で200℃以下であるものが好ましく、74℃以上であるものが好ましい。沸点150℃以下のものが更に好ましく、74～130℃のものが特に好ましい。この沸点のジオキソラン化合物は感光層の塗布液の溶媒として用い、乾燥条件を適宜選択することによって所望の量を感光層中に含有させることができる。一旦乾燥させると、感光層中のジオキソラン化合物の含有量は実質的に変化しない。

【0039】本発明に好ましく用いることの出来るジオキソラン化合物例を下記に示す。

【0040】

【化2】

7

8

No.1



bp.74~75

No.2



bp.80~83

No.3



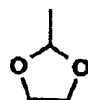
bp.109

No.4



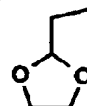
bp.98~100

No.5



bp.81~82

No.6

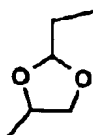


bp.106~107

【0041】

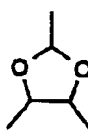
【化3】

No.7



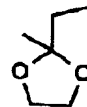
bp.113~115

No.8



bp.107

No.9



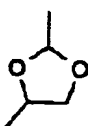
bp.112~113

No.10



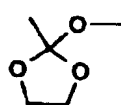
bp.92~93

No.11



bp.92~93

No.12



bp.118

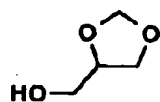
【0042】

【化4】

9

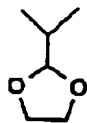
10

N .13



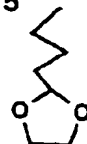
bp.195

N .14



bp.122~123

No.15



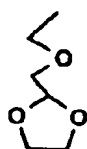
bp.162~163

No.16



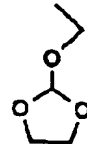
bp.200

No.17



bp.165~166

No.18

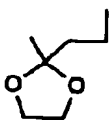


bp.143

【0043】

【化5】

No.19



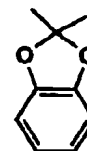
bp.141

No.20



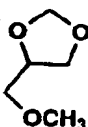
bp.171

No.21



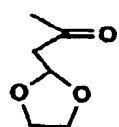
bp.182

No.22



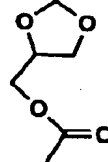
bp.155

No.23



bp.148

No.24



bp.155

【0044】感光層は感光性を有する層である。感光層は、単一の層、または複数の層で形成される。複数の層の場合は、CGMを含む層およびCTMを含む層のすべてをいう。

【0045】単層の感光体は、溶媒に溶解したバインダ樹脂とチタニルフタロシアニン化合物を含む感光性成分を混合し、塗布、乾燥し、形成される。この溶媒の全部または一部にジオキソラン化合物が用いられる。

【0046】複数層のひとつの例は、CGM（チタニルフタロシアニン化合物）を含む塗布液およびCTMを含む塗布液を塗布し、乾燥して形成される。CGMを含む塗布液および/またはCTMを含む塗布液にジオキソラン化合物が用いられる。ジオキソラン化合物がCGMを

含む塗布液に含まれずCTMを含む塗布液にのみ含まれる場合でも、ジオキソラン化合物は拡散してCGMを含む層にも含まれる。

【0047】本発明の感光体用塗布組成物にはシリコンオイルを含有させることも塗布性の向上等から好ましい。

【0048】シリコンオイルとしては、特開昭54-143643号、特開昭57-5050号、特開昭57-212453号、特開昭59-208556号、特開昭63-80262号、特開平1-234854号、特開平4-199154号、特開平5-27456号等記載のシリコンオイルが挙げられる。特にメチルフェニルシリコンオイル、ジメチルシリコンオイルが好

ましく、又、含有される層の固形分中における含有量は 10~1000ppm がよい。

【0049】前記感光層を支持する導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケルなどの金属板・金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックフィルム、又は導電性物質を塗布した紙・プラスチックフィルム・ドラムを使用することができる。

【0050】導電性支持体と感光層の間に下引き層を設ける場合は、ナイロン等ポリアミド系の化合物を用いた樹脂系下引き層、或いは有機金属化合物及びシランカップリング剤を用いるいわゆるセラミック系下引き層（硬化性下引き層ともいう）が好ましく用いられる。

【0051】感光層は、有機光導電性層、特に電荷輸送物質と電荷発生物質を含有する機能分離型、特にこれらの電荷輸送層および電荷発生層を独立の別層とし重層塗布して形成することが好ましい。

【0052】電荷発生層は、電荷発生物質（CGM）を必要に応じてバインダ樹脂中に分散させて形成される。

【0053】また、電荷発生層に使用可能なバインダ樹脂としては、例えばポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリメタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリシリコン樹脂、ポリメラミン樹脂、並びにこれら樹脂の繰り返し単位のうち二つ以上を含む共重合体樹脂、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂、また高分子有機半導体、例えばポリ-N-ビニルカルバゾール等が挙げられる。好ましくは、ポリシリコン樹脂及びポリビニルブチラール樹脂が挙げられ、或いはポリシリコン樹脂及びポリビニルブチラール樹脂の両方を混合したものなどが挙げられる。

【0054】電荷輸送層は、電荷輸送物質（CTM）を単独で、或いはバインダ樹脂とともに構成される。CTMとしては、例えばカルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられる。またこれらは単独でも、二種以上の混合

で用いてもよい。

【0055】電荷輸送層に使用可能なバインダ樹脂としては、例えばポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリルニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂等が挙げられる。

【0056】繰り返し使用した際の疲労劣化を少なくするために、或いは耐久性を向上させるために、感光体の各層何れにでも従来公知の酸化防止剤、電子受容性物質、表面改質剤、可塑剤等、環境依存性低減剤、感色性補正の染料などを、必要に応じて適当量添加して用いることができる。

【0057】耐久性向上のために、必要に応じて感光層以外に保護層等の非感光層を設けてもよく、この層中に前記電荷輸送物質を添加して、いわゆる複層型の電荷輸送層を持つ感光体としてもよい。

【0058】これら感光体層を塗布する方式としては各種のものがあるが、特に円形量規制型塗布方式（装置）、中でもその一種であるスライドホッパ型塗布装置を用いて塗布するのがよい。これらの技術については、特開昭58-189061号、特願平7-128023号、或いは特願平7-162021号等に記載されている。

【0059】以下に、この方式を説明する。

【0060】《塗布装置》図1は、本発明に用いることができる塗布装置の概要断面図である。図1に於いて、中心線Yに沿って垂直状に重ね合わせた円筒状基材1A、1Bと、該円筒状基材1A、1Bに順次感光層用の塗布液2を塗布するスライドホッパ型である塗布装置3を示す。

【0061】前記円筒状基材1Aを取り囲む様に、塗布液2の塗布液スライド面4が形成され、該塗布液スライド面4に供給された塗布液2を前記円筒状基材1Aに順次塗布する様に構成している。塗布方法としては、前記環状の塗布装置3を固定し、前記円筒状基材1Aを中心線Yに沿って矢印方向に上昇移動させながら上端部より塗布を行う。前記塗布装置3の塗布液スライド面4に塗布液2を供給するため、外部に設けた塗布液タンク5より送液ポンプ6-1と送液管6-1'と、塗布液供給部6Aにより前記環状の円形量規制型である塗布装置3に接続し、塗布液2を供給する。

【0062】次に供給された塗布液2は、前記環状である塗布装置3内に形成した環状の塗布液分配室7に供給されて塗布液分配スリット8より送液され、エンドレスの塗布液流出口9より前記塗布液スライド面4に塗布液2が連続的に供給され、塗布液2は前記円筒状基材1Aの全周面に塗布される。12は、前記塗布液スライド面4より落下した塗布液2を液溜めする液溜部である。

【0063】図2は、図1に示す前記スライドホッパ型



13

塗布装置 3 の一部を切欠して示す斜視図である。

【0064】図 3 は、スライドホッパ型の塗布装置 3 を用いて円筒状基材 1 A、1 B に感光体となる塗布液を同時に重層塗布する同時重層塗布方法を示す塗布装置の概要断面図である。

【0065】図 3 に於いて、中心線 Y に沿って垂直状に重ね合わせた円筒状基材 1 A、1 B と、該円筒状基材 1 A、1 B に順次感光用の塗布液 2 を塗布する環状である塗布装置 3 を示す。図の様に前記円筒状基材 1 A を取り囲む様に、塗布液 2、2 A の塗布液スライド面 4 が形成され、該塗布液スライド面 4 に供給される塗布液 2、2 A を前記円筒状基材 1 A に順次塗布する様に構成している。塗布方法としては、前記環状の塗布装置 3 を固定し、円筒状基材 1 A を中心線 Y に沿って矢印方向に上昇移動させながら上端部より塗布を行う。前記塗布装置 3 の塗布液スライド面 4 に塗布液 2、2 A を供給するため、外部に設けた塗布液タンク 5 より送液ポンプ 6-1 と送液管 6-1' と、塗布液供給部 6 A から塗布液分配室 7 に塗布液を送る。

【0066】塗布液タンク 5 1 から塗布液分配室 7 1 への送液も同様に行う。

【0067】次に供給された塗布液 2、2 A は、塗布装置 3 内に形成した環状の塗布液分配室 7 には前記塗布液 2 を供給し、該塗布装置 3 内に形成した環状の塗布液分配室 7 1 には前記塗布液 2 A を供給する。先ず供給された塗布液 2 は塗布液分配スリット 8 よりエンドレスの塗布液流出口 9 より塗布液スライド面 4 に塗布液 2 が連続的に供給され、前記円筒状基材 1 A の全周面に先ず塗布液 2 が塗布される。

【0068】更に前記塗布液分配室 7 1 には前記塗布液 2 A が供給される。供給された塗布液 2 A は塗布液分配スリット 8 1 よりエンドレスの塗布液流出口 9 1 より前記塗布液 2 面上に連続的に供給され、前記円筒状基材 1 A の全周面に先ず塗布液 2 が、その上に塗布液 2 A が重層塗布される。

【0069】1 2 は、前記塗布液スライド面 4 より落下した塗布液 2 を液溜めする液溜部である。

【0070】図 4 は前記図 1 の実施態様に使用されている塗布装置 3 を上下に配置した、逐次重層塗布方法に用いられる塗布装置の概要断面図である。これも前記図 3 に示すようなエンドレスに形成した円筒状基材 1 A、1 B に塗布液の重層塗布を行う実施態様例である。

【0071】先ず前記図 1 と同様に塗布液スライド面 4 に供給される塗布液 2 を円筒状基材 1 A に塗布する。塗布方法としては、塗布装置 3 を固定し、前記円筒状基材 1 A を中心線 Y に沿って矢印方向に上昇移動させながら上端部より塗布を行う。前記塗布装置 3 の塗布液スライド面 4 に塗布液 2 を供給するため、外部に設けた塗布液タンク 5 より送液ポンプ 6-1 と送液管 6-1' と、塗布液供給部 6 A から塗布液分配室 7 に塗布液を送る（塗

14

布液タンク 5 2 から塗布液分配室 7 2 への送液も同様に行う）。

【0072】これにより塗布装置 3 内に形成した環状の塗布液分配室 7 に供給されて塗布液分配スリット 8 よりエンドレスの塗布液流出口 9 より前記塗布液スライド面 4 に塗布液 2 が連続的に供給され、塗布液 2 は前記円筒状基材 1 A の全周面に一層目が塗布される。

【0073】更に塗布装置 3 の上部に塗布装置 3 2 が設けられている。

【0074】一層目の塗布液 2 が塗布された、円筒状基材 1 A は矢印方向に上昇し、塗布装置 3 2 の塗布液スライド面 4 2 のところに進入する。塗布液スライド面 4 2 に供給される塗布液 2 A を前記円筒状基材 1 A に塗布された塗布液 2 面上に順次重層塗布する。塗布方法としては、前記同様に塗布装置 3 2 を固定し、前記円筒状基材 1 A を中心線 Y に沿って矢印方向に上昇移動させながら上端部より重層塗布を行う。

【0075】前記環状の塗布装置 3 2 の塗布液スライド面 4 2 に塗布液 2 A を供給するため、外部に設けた塗布液タンク 5 2 より送液ポンプの塗布液供給部を塗布装置 3 2 に接続し（接続方法は前記塗布装置 3 に対するのと同じ）、塗布液 2 A を供給する。次に供給された塗布液 2 A は、塗布装置 3 2 内に形成した環状の塗布液分配室 7 2 に供給されて塗布液分配スリット 8 2 よりエンドレスの塗布液流出口 9 2 より前記塗布液スライド面 4 2 に塗布液 2 A が連続的に供給され、塗布液 2 A は前記円筒状基材 1 A に塗布された塗布液 2 面上の全周面に塗布される。

【0076】次に、本発明に用いることができる画像形成装置を説明する。

【0077】《画像形成装置》図 5 の画像形成装置において、図中に記載されていないが原稿に光源からの光を当てて、反射光を画像読みとり部にて電気信号に変え、この画像データを画像書き込み部 101~103 に送っている。尚、101 は露光光源、102 はポリゴンミラー、103 は F $\theta$  レンズ等の光像補正レンズである。

【0078】画像形成時には、矢印方向に回転する感光体ドラム 104 が一様帯電器 105 により電荷を与えられ帯電される。これに上記画像書き込み部によって像露光がなされ静電潜像が形成された後、現像器 106 により現像される。感光体ドラム上の現像像は転写器（転写器）107 により、タイミングをあわせて送り出された転写体上に転写され、転写体は分離極（分離器）109 によって感光体より分離されて、定着器 110 へと送られる。

【0079】分離後の感光体ドラム 104 はクリーニング装置（クリーニング器）111 により転写されずに残留しているトナー等を取り除いて、帯電前露光ランプ（PCL）112 を経て次の画像形成のため再び一様帯電器 105 により帯電される。

15

【0080】尚、上記の転写体は通常は普通紙であるが、オーバーヘッドプロジェクタ（OHP）用のPETベース等転写可能なものを広く含む。

【0081】更に画像形成の元情報は、上記の他あらかじめ画像情報をROM、フロッピーディスク等の画像メモリに記憶させ、必要に応じて画像メモリ内の情報を取り出して画像形成部に出力させることができる。従って本例のように画像読みとり部を持たず、コンピュータ等からの情報をメモリに記憶させ画像形成部へ出力させる装置も本発明の画像形成装置に含まれる。これらの最も一般的なものとしてLEDプリンタやLBP（レーザー

#### 1. 下引き層塗布液

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| チタンキレート化合物（TC-750 松本製薬製）   | 30g   |
| シランカップリング剤（KBM-503 信越化学社製） | 17g   |
| 2-プロパノール                   | 150ml |

この下引き層上に、下記感光層塗布液を分散調液し、乾燥膜厚0.5μmとなるよう塗布した。

#### 2. 電荷発生層塗布液

|   |        |
|---|--------|
| Y型チタニルフタロシアニン（図6に記載）、<br>（特開昭64-17066号記載） | 10g    |
| シリコン樹脂（KR-5240 信越化学社製）                    | 10g    |
| 酢酸- <i>t</i> -ブチル                         | 1000ml |

上記塗布液をサンドミルを用いて20時間分散したものの。

【0087】この電荷発生層上に乾燥前に、下記の電荷輸送層塗布液を調製し、乾燥膜厚23μmになるように

#### 3. 電荷輸送層塗布液

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| CTM-3                           | 420g   |
| ユーピロンZ-300（三菱ガス化学社製・ポリカーボネート樹脂） | 660g   |
| ジオキソラン（化合物例No. 1）               | 2800ml |

【0089】

ビームプリンタ）がある。

【0082】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0083】実施例1

導電性支持体としては鏡面加工を施した直径80mm、高さ355mmのアルミニウム支持体を用いた。

【0084】前記支持体上に下記の下引き層塗布液を調製し、乾燥膜厚1.0μmとなるように塗布した。

【0085】

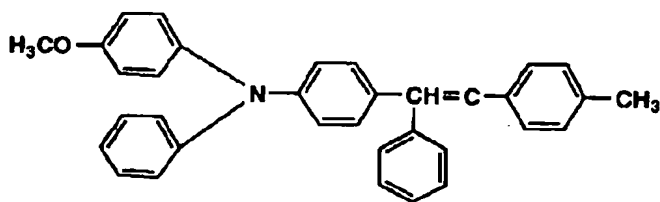
【0086】

塗布した後、100℃、1時間乾燥して感光体を得た。このときのジオキソランNo. 1の含有量は1.5%であった。

【0088】

【化6】

CTM-3



【0090】実施例2

実施例1において電荷輸送層の乾燥温度を100℃から120℃に変えた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。このときのジオキソランNo. 1の含有量は0.01%であった。

【0091】実施例3

実施例1において電荷輸送層の乾燥温度を100℃から90℃に変えた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。このときのジオキソランNo. 1の含有量は3.5%であった。

【0092】実施例4

実施例1において電荷輸送層塗布液の溶媒をジオキソランNo. 1からNo. 2に変えた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。このときのジオキソランNo. 2の含有量は1.2%であった。

【0093】実施例5

実施例1において、電荷輸送層塗布液を下記電荷輸送層塗布液のように変えて乾燥膜厚23μmとなるように電荷輸送層を塗布、100℃、30分で乾燥した他は実施例1と同様にして感光体を作製した。このときのジオキソ

17

ランNo. 1及びNo. 2の含有量は1.2%であった。

## 電荷輸送層塗布液

CTM-3

ユーピロンZ-300 (三菱ガス化学社製・ポリカーボネート樹脂)

ジクロロメタン

ジオキソラン (化合物例No. 1)

ジオキソラン (化合物例No. 2)

18

【0094】

420g

660g

2500ml

270ml

30ml

## 実施例6

実施例1において、第2層の電荷発生層として下記電荷発生層塗布液を膜厚0.5 $\mu$ mとなるよう塗布した他は実施例1と同様にして感光体を作製した。この時の感光

## 電荷発生層塗布液

Y型チタニルフタロシアニン

シリコーン樹脂 (KR-5240 信越化学社製)

酢酸-t-ブチル

ジオキソラン (化合物例No. 1)

10g

10g

900ml

100ml

上記塗布液をサンドミルを用いて20時間分散したものの。

## 【0096】実施例7

実施例1において電荷輸送層の膜厚を35 $\mu$ mに変えた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。この時のジオキソランNo. 1の含有量は2.5%であった。

## 【0097】実施例8

実施例1において電荷輸送層の膜厚を15 $\mu$ mに変えた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。この時のジオキソランNo. 1の含有量は1.05%であった。

## 【0098】実施例9

実施例1においてキャリア発生物質を図7のチタニルフタロシアニンに変えた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。この時のジオキソランNo. 1の含有量は1.5%であった。

## 【0099】実施例10

特開昭62-67094号の比較例を追試して27.2°のみに明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンを得た。この結晶を実施例1におけるキャリア発生物質に変えて用いた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。この時のジオキソランNo. 1の含有量は1.5%であった。

## 【0100】実施例11

実施例1においてキャリア発生物質を図8のチタニルフタロシアニン/バナジルフタロシアニン混晶に変えた他

## 電荷輸送層塗布液

CTM-3

ユーピロンZ-300 (三菱ガス化学社製・ポリカーボネート樹脂)

1, 2-ジクロロエタン

420g

660g

2800ml

## 比較例4

比較例3において電荷発生物質を図7のチタニルフタロ

層のジオキソランNo. 1の含有量は0.3%であった。

【0095】

は実施例1と同様にして感光体を作製した。この時のジオキソランNo. 1の含有量は1.5%であった。

## 【0101】実施例12

実施例1においてキャリア発生物質を図9のチタニルフタロシアニン/バナジルフタロシアニン混晶に変えた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。この時のジオキソランNo. 1の含有量は1.5%であった。

## 【0102】比較例1

実施例1において電荷輸送層の乾燥温度を130℃にした以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。感光層のジオキソランNo. 1の含有量は0.0001%であった。

## 【0103】比較例2

実施例1において電荷輸送層の乾燥温度を60℃にした以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。感光層のジオキソランNo. 1の含有量は12.5%であった。

## 【0104】比較例3

実施例1と同様に下引き層、電荷発生層を順次設け、この電荷発生層上に下記電荷輸送層塗布液を調製し、100℃、1時間乾燥して、乾燥膜厚23 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。この時、感光層中の1, 2-ジクロロエタンの含有量は感光層の1.5%であった。

【0105】

シアニンに変えた以外は比較例3と同様にして感光体を作製した。この時の1, 2-ジクロロエタンの含有量は

19

1. 5%であった。

【0106】比較例5

比較例3において電荷発生物質を図8のチタニルフタロシアニン/バナジルフタロシアニンの混晶に変えた以外は比較例3と同様にして感光体を作製した。この時の1, 2-ジクロロエタンの含有量は1. 5%であった。

【0107】比較例6

比較例3において電荷発生物質を図9のチタニルフタロシアニン/バナジルフタロシアニンの混晶に変えた以外は比較例3と同様にして感光体を作製した。この時の1, 2-ジクロロエタンの含有量は1. 5%であった。

【0108】比較例7

実施例1においてキャリア発生物質を特開昭62-67094号記載のA型チタニルフタロシアニンに変えた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。この時のジオキソランNo. 1の含有量は1. 5%であった。

【0109】比較例8

実施例1においてキャリア発生物質を特開平8-297372号記載の $\pi$ 型無金属フタロシアニンに変えた他は実施例1と同様にして感光体を作製した。この時のジオキソランNo. 1の含有量は1. 5%であった。

【0110】比較例9

実施例2においてキャリア発生物質を特開平7-104490号記載の製造例1で得られるブラッグ角 $2\theta$ の $7.5^\circ$ と $27.2^\circ$ にピークを有するチタニルフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンからなるフ

20

タロシアニン組成物に変えた他は実施例2と同様にして感光体を作製した。この時のジオキソランNo. 1の含有量は0. 01%であった。

【0111】以上のようにして得た感光体を、コニカ社製複写機Konica U-BIX4045を半導体レーザー光源(780nm)によるデジタル像露光方式に改良したものを用いて以下のような感光体特性評価を行った。

【0112】1. 電子写真特性(VL)

上記複写機を改造して現像器の位置に表面電位計を備えて付帯電→露光→除電のプロセスを100, 000回繰り返した前後のVLの電位を高温高湿(30℃、80%)と低温低湿(10℃、20%)の二環境で測定した。尚、VLとは露光光のフル点灯時の露光部の電位であり、低い方が望ましい。

【0113】2. 画像評価

100, 000枚コピー後の画像サンプルを見て画像欠陥の有無を調べた。画質の判定は次の基準に従った。

【0114】画質の判定

○; 画像上にボチ等の欠陥が見当たらず良好

△; 一部に軽微な画像欠陥があるが実用上問題なし

×; 画像欠陥が明らかにあり実用に不適

結果を表1に示す。

【0115】

【表1】

| 画像特性  |    | 電子写真特性(VL) |       |      |       |
|-------|----|------------|-------|------|-------|
|       | 画像 | HH         |       | LL   |       |
|       |    | スタート       | 10K C | スタート | 10K C |
| 実施例1  | ○  | 30         | 40    | 35   | 40    |
| 実施例2  | ○  | 40         | 65    | 45   | 65    |
| 実施例3  | ○  | 30         | 45    | 35   | 45    |
| 実施例4  | ○  | 30         | 40    | 35   | 40    |
| 実施例5  | ○  | 30         | 40    | 35   | 40    |
| 実施例6  | ○  | 30         | 40    | 35   | 40    |
| 実施例7  | ○  | 25         | 40    | 30   | 35    |
| 実施例8  | ○  | 45         | 55    | 50   | 55    |
| 実施例9  | ○  | 50         | 65    | 55   | 65    |
| 実施例10 | ○  | 75         | 90    | 85   | 100   |
| 実施例11 | ○  | 50         | 60    | 55   | 60    |
| 実施例12 | ○  | 70         | 85    | 75   | 85    |
| 比較例1  | ○  | 45         | 75    | 70   | 95    |
| 比較例2  | △  | 30         | 105   | 40   | 85    |
| 比較例3  | ○  | 30         | 60    | 55   | 80    |
| 比較例4  | ○  | 50         | 70    | 85   | 105   |
| 比較例5  | ○  | 50         | 65    | 80   | 105   |
| 比較例6  | ○  | 70         | 95    | 110  | 145   |
| 比較例7  | ×  | 90         | 130   | 95   | 135   |
| 比較例8  | ×  | 165        | 215   | 170  | 210   |
| 比較例9  | ×  | 115        | 185   | 135  | 190   |

HH: 高温高湿(30℃、80%)

LL: 低温低湿(10℃、20%)

【0116】表1から明らかなように、本発明のジオキソランを含有する感光体は初期から100, 000回コピー実写にかけても電子写真特性や画像特性に優れた特

性を示す。更に本感光体は実施例に見られるように従来使用されてきたハロゲン溶媒を使用することなしに生産が可能であるため環境問題、特にオゾンホール問題や発

21

ガン性問題等が発生しない。

【0117】

【発明の効果】本発明により、塗布溶媒としては、ハロゲンを含まない溶媒を使用し、毒性の少ない、環境問題、特にオゾンホール問題や発ガン性問題等がなくかつ塗布性、重層性に優れ、しかも画像形成の初期から長期間にわたって感度変動が特に小さく電位特性や画像特性に優れる電子写真感光体、それを用いた画像形成装置及び画像形成方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる塗布装置の概要断面図。

【図2】本発明に用いられるスライドホopp型塗布装置の斜視図。

【図3】同時重層塗布方法の塗布装置の概要断面図。

【図4】逐次重層塗布方法の塗布装置の概要断面図。

【図5】本発明に用いられる画像形成装置の概要断面図。

【図6】実施例1に用いられるY型チタニルフタロシアニンのCu-K $\alpha$ 線に対するX線回折スペクトルのピークを示す図である。

22

【図7】実施例9に用いられるチタニルフタロシアニンのCu-K $\alpha$ 線に対するX線回折スペクトルのピークを示す図である。

【図8】実施例11に用いられるチタニルフタロシアニン/バナジルフタロシアニン混晶のCu-K $\alpha$ 線に対するX線回折スペクトルのピークを示す図である。

【図9】実施例12に用いられるチタニルフタロシアニン/バナジルフタロシアニン混晶のCu-K $\alpha$ 線に対するX線回折スペクトルのピークを示す図である。

10 【符号の説明】

1 A, 1 B 円筒状基材

2, 2 A 塗布液

3, 3 2 塗布装置

4, 4 2 塗布液スライド面

5, 5 1, 5 2 塗布液タンク

6-1 送液ポンプ

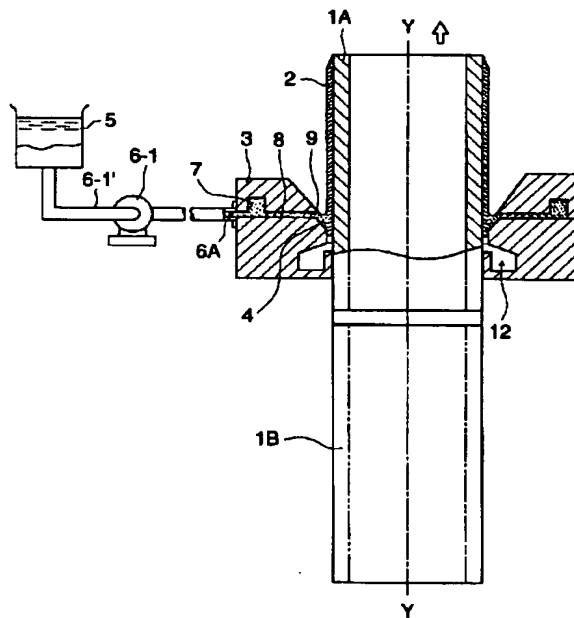
6-1' 送液管

6 A 塗布液供給部

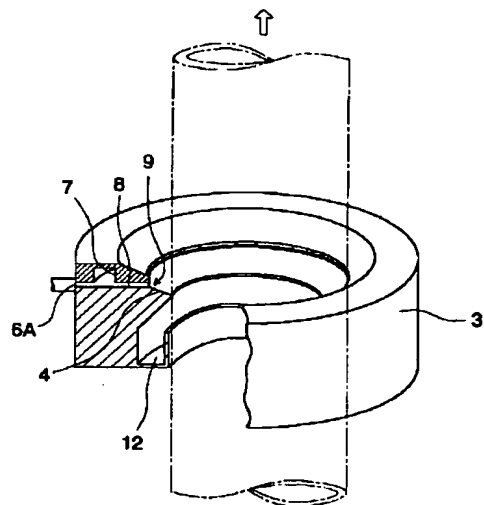
7, 7 1, 7 2 塗布液分配室

20 8, 8 2 塗布液分配スリット

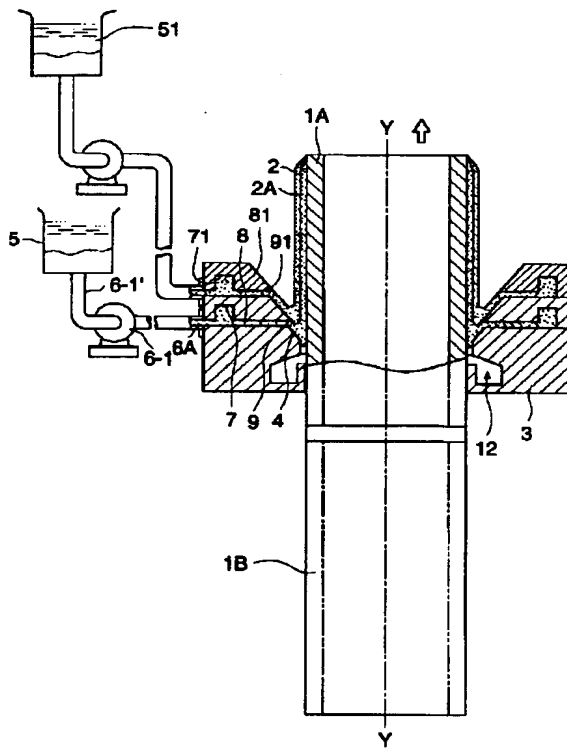
【図1】



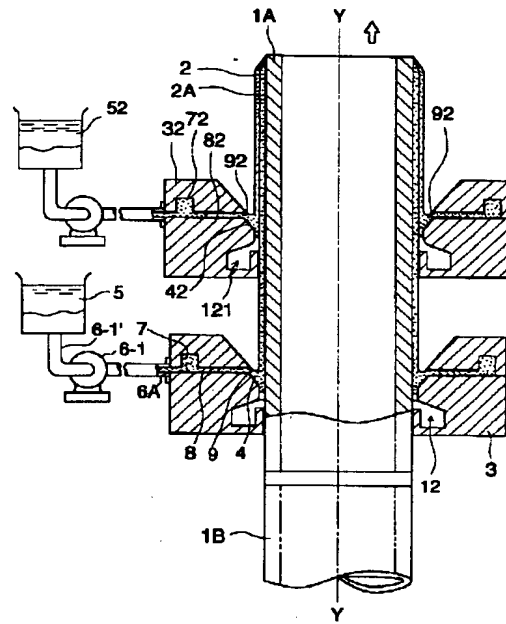
【図2】



【図3】

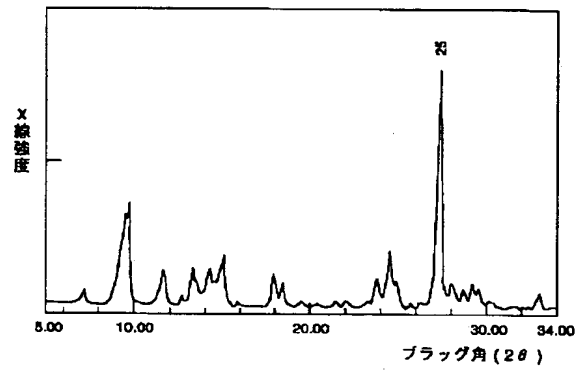
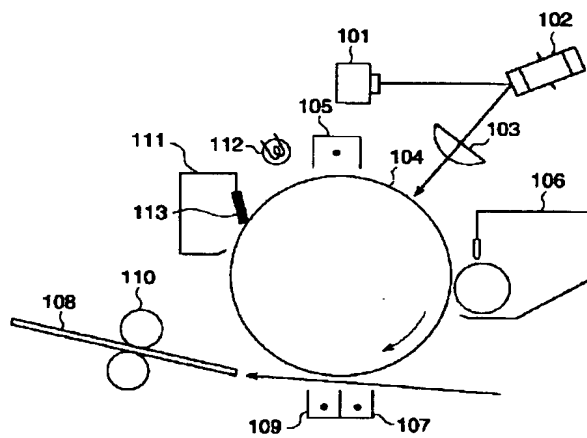


【図4】

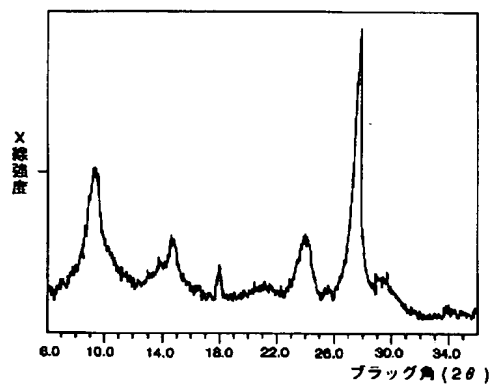


【図6】

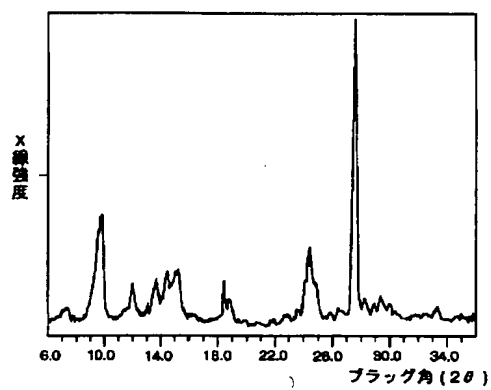
【図5】



【図7】



【図8】



【図9】

